

**COMPATIBILIZER AND POLYMER BLEND COMPOSITION**

**Patent number:** JP3263468  
**Publication date:** 1991-11-22  
**Inventor:** KITAHARA SHIZUO; TOYOSHIMA TETSUYA  
**Applicant:** NIPPON ZEON CO  
**Classification:**  
**- International:** *C08L101/00; C08F8/30; C08L101/00; C08F8/00; (IPC1-7): C08F8/30; C08L101/00*  
**- european:**  
**Application number:** JP19900192657 19900720  
**Priority number(s):** JP19900025623 19900205

**Report a data error here**

**Abstract of JP3263468**

**PURPOSE:**To obtain the subject compatibilizer capable of improving the compatibility between different kinds of polymers inferior in mutual compatibility and providing the subject polymer blend composition having improved strength properties, workability, etc., by blending a polymer having a heterocyclic structure containing a specified bond. **CONSTITUTION:**(A) A compatibilizer containing a compound of formula III, IV, etc., (R1 and R2 are main chain of compound, H or 1-6C hydrocarbon group; R3 to R5 are H, hydrocarbon, etc.; X<-> is anion) synthesized, e.g. by reacting a polymer having a heterocyclic structure containing a bond of formula I in the molecule, e.g. a polymer (e.g. styrene-butadiene block copolymer) having a carbon-carbon double bond in the molecular chain with an organic compound (e.g. benzylienedimethylamine) of formula II (Y1 and Y2 are organic atomic group) and an organic halide (e.g. acetyl chloride) in the presence of a Lewis acid. (B) A polymer blend composition composed of different kinds of polymers (especially non-polar polymer and polar polymer) inferior in mutual compatibility and the compatibilizer (A).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-263468

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 101/00  
C 08 F 8/30

識別記号

LSY  
MHA

庁内整理番号

8016-4 J  
8016-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)11月22日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 11 頁)

⑮ 発明の名称 相溶化剤及び重合体ブレンド組成物

⑯ 特 願 平2-192657

⑰ 出 願 平2(1990)7月20日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)2月5日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-25623

㉑ 発 明 者 北 原 静 夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

㉒ 発 明 者 豊 嶋 哲 也 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

㉓ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称

相溶化剤及び重合体ブレンド組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 相溶性に劣る異種重合体の相溶性を改善するための相溶化剤であって、分子中に  $\text{>C}=\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{<}$  結合を含むヘテロ環構造を有する重合体を含有することを特徴とする相溶化剤。

(2) 相溶性に劣る異種重合体及び請求項第(1)記載の相溶化剤から成ることを特徴とする重合体ブレンド組成物。

(3) 該異種共重合体が非極性重合体と極性重合体である請求項第(2)の重合体ブレンド組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は異種重合体の相溶性を改善するための相溶化剤及びこれを含む重合体ブレンド組成物に関するものである。

(従来技術)

従来から異種の重合体をブレンドして強度特性、

加工性等を改善した高分子材料を得る試みは、高分子の分野では広く行われている。重合体ブレンドにおいてはブレンドする重合体の相溶性によって得られる高分子材料の種々の特性が影響を受けることも良く知られたことであり、相溶性を改善するために相溶化剤としてスチレン-ブタジエンブロック共重合体あるいはスチレン-ブタジエン共重合体のマレイン化物等を使用する方法等が提案されている(例えば特開昭47-11486号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭58-100840号公報等)。

(発明が解決しようとする課題)

これらの方法では異種の極性の重合体のブレンドでは効果があるが、非極性重合体と極性重合体のブレンドでは十分な相溶化効果は得られず、いずれの重合体ブレンドにおいても相溶性を改善する相溶化剤の開発が要望されている。

本発明者等はこのような背景に鑑み、新規な相溶化剤を開発すべく鋭意研究の結果、特定の官能基を有する重合体が異種重合体ブレンドの相溶化

剤として効果があることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(課題を解決するための手段)

かくして本発明によれば、相溶性に劣る異種重合体の相溶性を改善するための相溶化剤であって、分子中に  $>C=N^{\oplus}<$  結合を含むヘテロ環構造を有する重合体を含有することを特徴とする相溶化剤及び相溶性に劣る異種重合体及び前記相溶化剤から成ることを特徴とする重合体ブレンド組成物が提供される。

以下、本発明の構成について詳述する。

(相溶化剤)

ヘテロ環を有する化合物

本発明の相溶化剤は  $>C=N^{\oplus}<$  結合を含むヘテロ環を有するヘテロ環含有重合体を含有するものである。

このようなヘテロ環含有化合物の具体例について、次の一般式 (1a) ~ (5b) で示す。

六員環中に O 又は S と N を 1,3-位に有する

① 1,3-オキサジン構造又は 1,3-チアジン構造

⑤ 五員環中に O 又は S と N を 1,3-位に有するオキサゾリン構造又はチオオキサゾリン構造のヘテロ環を有し、該環中の N が第 4 級アンモニウム塩となっているもの ((7))。

このようなヘテロ環構造を有する化合物は、分子鎖末端あるいは分子鎖中（主鎖または側鎖）に炭素-炭素不飽和結合を有する化合物、例えば、低分子量ポリエチレン、 $\alpha$ -オレフィンのオリゴマー、またはポリスチレンメタクリレート、ポリイソブレンなどの分子鎖中に不飽和結合を有するポリマー等を用いて、後述する化学反応により、あるいは 2-オキサジン類モノマー、2-オキサゾリン類モノマー等の重合体の窒素原子をアルキル化すること等により、下記的一般式で表わされる原子団（ヘテロ環構造）を分子中（分子鎖中または分子鎖末端）に導入したものが含まれる。

造のヘテロ環を有し、ヘテロ環中の N が第 4 級アンモニウム塩となっているもの ((1a) ~ (3))。

これらの構造では、ヘテロ環中の炭素-炭素二重結合が飽和された場合も含まれる。

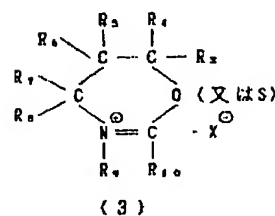
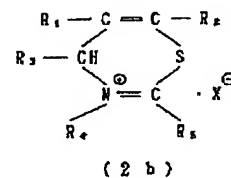
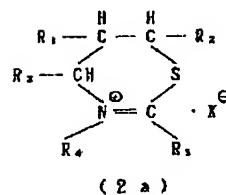
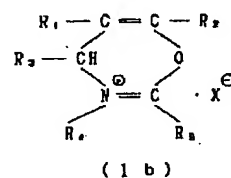
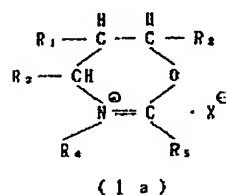
② 五員環中に O 又は S と N を 1,2-位に有するイソオキサゾール構造又はイソチアゾール構造のヘテロ環を有し、該環中の N が第 4 級アンモニウム塩となっているもの ((4b))、ヘテロ環中の炭素-炭素二重結合が飽和された場合 ((4a)) も含まれる。

③ 1,2-ジアゾール構造のヘテロ環を有し、2-位の N が第 4 級アンモニウム塩となっているもの ((5a))、(5b))。

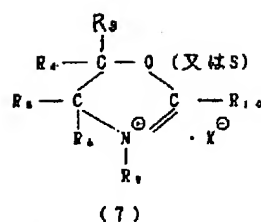
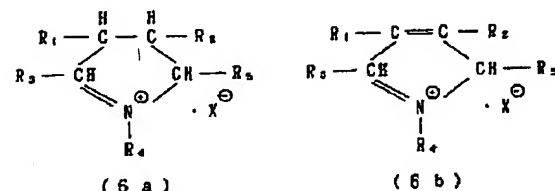
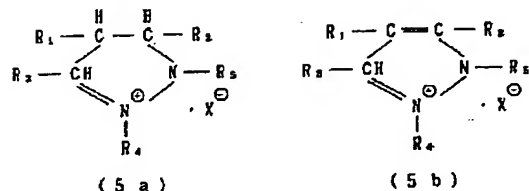
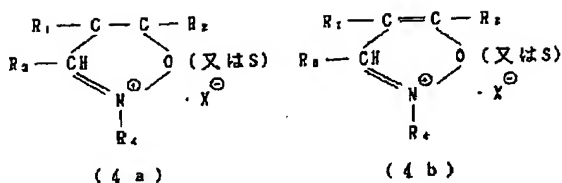
該環中の炭素-炭素二重結合が飽和された場合も含まれる。

④ イソピロール構造のヘテロ環を有し、N が第 4 級アンモニウム塩となっているもの ((6a))、(6b))。

該環中の炭素-炭素二重結合が飽和された場合も含まれる。



H H



(式中、 $R_1$  は、化合物の主鎖； $R_2$  は、化合物の主鎖、水素原子または炭素数 6 以下の炭化水素基； $R_3 \sim R_4$  は、同一でも異なってもよく水素又は炭化水素基を表わし、該炭化水素基はハロゲン原子、ニトロ基、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシエーテル基等の置換基で少なくとも一部が置換されていてもよい； $R_5$ 、 $R_6$  は一方が重合体鎖で、他方は水素原子または該炭化水素基（但し、 $R_6$  が重合体鎖の場合には  $R_5$  は該炭化水素基）である。また、 $X^-$  は、陰イオンを表わす。）

#### 相溶化剤の製造法

本発明の特定のヘテロ環構造を有する重合体を含有する相溶化剤は、(A) 分子鎖（分子鎖末端あるいは分子鎖中）に炭素-炭素二重結合を有す

る重合体を原料として製造する方法、(B) 特定のヘテロ環構造を有する重合性単量体を必要により他の単量体とともに共重合して得る方法、(C) イオン化する前の前駆体を有する重合体（ビニルオキサジン共重合体やビニルオキサゾリン共重合体等）に N-アルキル化反応を行って該ヘテロ環を得る方法等がある。

#### (方法 A)

分子鎖末端に炭素-炭素二重結合を有する原料重合体としては、例えば、低分子量のポリエチレン、液状または低分子量ポリプロピレン、 $\alpha$ -オレフィンのオリゴマーなどの低分子量ポリマーまたはオリゴマー；ポリブテン、ポリイソブチレン、ポリエチレングリコールジメタクリラート、ポリエチレングリコールジアリラート、ポリプロピレングリコールジアリラート、ポリプロピレングリコールジメタクリラート、ポリスチレンメタクリラート、ポリスチレンアリラートなどのポリマー及びマクロマー等が挙げられる。

分子鎖中に炭素-炭素二重結合を有する原料重

合体としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、ビベリレン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等の単独重合体または共重合体、共役ジエンとビニルモノマーとの共重合体、例えば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体（A-B型、A-B-A型など。ただし、Aはポリスチレンブロックで、Bはポリブタジエンブロックを表わす。）、スチレン-イソブレンランダム共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体（A-B型、A-B-A型など。ただし、Aはポリスチレンブロックで、Bはポリイソブレンブロックを表わす。）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー共重合体など、およびこれらの部分水素化物などが挙げられる。

本発明で原料として使用できる重合体は、分子鎖末端または分子鎖中に炭素-炭素二重結合を有する重合体であればよく、分子量についても、特

に制限はなく、オリゴマーから高分子量の固体の重合体（例えば、数十万程度の重量平均分子量を有する高分子量重合体）まで含まれる。

本発明のヘテロ環構造を有する重合体の製造方法Aについては、特に限定されないが、代表的な製造方法のいくつかを以下に記す。

(A) 前記分子鎖に炭素-炭素二重結合を有する重合体に、ルイス酸の存在下で、一般式



（式中 $Y_1$ 、 $Y_2$ は有機原子団を表わす）で示される有機化合物（1）と有機酸ハライドを反応せしめる方法がある。

有機化合物（1）は、より詳細には $Y_1$ および $Y_2$ が脂肪族、脂環族、または芳香族残基（これらの残基はアルコキシル基、シアノ基、カルボキシル基、ジアルキルアミノ基などの原子団を適宜有することができる。）である化合物で、その具体例として、ベンジリデンメチルアミン、ベンジリデンブチルアミン、ベンジリデンアニリン、ベンジリデンシクロヘキシルアミン、プロピリデン

アニリン、エトキシベンジリデンブチルアミン、4-カルボメトキシベンジリデンブチルアニリン、ベンジリデン4-シアノアニリン、ジメチルアミノベンジリデンブチルアニリンなどを挙げることができる。

有機酸ハライドの具体例としてはアセチルクロライド、アセチルブromaid、ベンゾイルクロライド、アクリル酸クロライド、カルボメトキシベンゾイルクロライド、桂皮酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどが挙げられる。

ルイス酸としては、 $BF_3$ 、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $AgBF_4$ などが挙げられる。

反応条件等は、特に限定されないが、通常、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン等の不活性溶剤中、20～80℃で、1～2時間程度反応させる。有機化合物（1）および有機酸ハライドは、通常、不飽和化合物1モル当り1～1.5モル程度であり、ルイス酸は有機酸ハロイド1モル当り0.1～1モル程度である。不飽和化合物が重合体

1 1

の場合には、有機化合物（1）および有機酸ハロイドの使用量はそれぞれ重合体100重量部当り0.1～30重量部程度である。

(B) 前記分子鎖に炭素-炭素二重結合を有する重合体に、フリーデルクラフツ触媒の存在下で、N-ヒドロキシメチルアミド化合物（N-メチロール化合物）を反応せしめ、さらにアルキルハライドやp-トルエンスルホン酸メチル、ジメチル硫酸等を反応せしめてN-アルキル化をはかる方法がある。

N-ヒドロキシメチルアミド化合物は、アミド化合物とアルデヒド化合物との反応物である。アルデヒド化合物としてはホルマリン、ブチロアルデヒド、パレロアルデヒド、およびベンズアルデヒドなど脂肪族、芳香族アルデヒド等が用いられる。アミド化合物としては、アセトアミド、ベンズアミド、メトキシベンズアミド、ニトロベンズアミド、N-メチルベンズアミド、ブチロアミド、フタルアミド酸、グルタル酸アミド等が挙げられる。またN-メチロールアクリルアミドモノマー

1 2

を一成分とする共重合体等もN-ヒドロキシメチルアミド化合物として用いられる。

アルキルハライドとしては、ベンジルブromaid、ベンジルクロライド、ブromヘキサン、ブromプロパン、2-クロロエチルエーテル、クロロメチルエーテル、クロロペンタン等が主として用いられる。

フリーデルクラフツ触媒としては、一般に知られているものが使用可能である。その代表例は、金属または半金属のハロゲン化物であって、例えば、B、Al、Si、P、Ti、V、Fe、Zn、Mo、Sn、Sb、Ta、W等の元素、またはPO、SO<sub>2</sub>、VOなどの酸素-元素結合体のハロゲン化物もしくは有機ハロゲン化物またはこれらの錯体などである。

さらに具体的には、 $BF_3$ 、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 、 $BCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $HCl$ 、 $POCl_3$ 、 $(C_2H_5)_2Al$ などが挙げられる。

反応条件は、特に限定されない（この反応の詳細は、例えば、C. Giordano らの SYNTHESIS, 92

1 3

1 4

(1971)に示されている)。

(3) 前記分子鎖に炭素-炭素二重結合を有する重合体に、1,3-双極子付加反応として知られているニトリルオキサイド、ニトリルイミン、ニトリルイリドを不飽和結合と反応させた後、アルキルハライドやジメチル硫酸等を反応せしめて、N-アルキル化をはかる方法がある。

1,3-双極子付加反応については、Huisgen の *Angew. Chem.*, **75**, 604(1963)の論文に詳細が掲載されており、ニトリルオキサイドによるイソキサゾリン環の導入反応に関しては、多田、沼田らの文献(日本ゴム協会誌**43** 996 (1970)に、また、ニトリルイミンによるピラゾリン環の導入反応については、Caraculacuらの文献(*Polym. Lett.*, **6**, 451, '68)に開示されている。

(4) 前記分子鎖に炭素-炭素二重結合を有する化合物に、ハロヒドロキシイミノ化合物を無水炭酸ナトリウムのような脱塩酸剤の存在下に反応せしめ、さらにアルキルハライドやジメチル硫酸等を反応せしめてN-メチル化をはかる方法がある。

15

の重合体を含有していても構わない。

また、上記ヘテロ環は、所望により、ハロゲン原子、ニトロ基、エポキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシエーテル基等の置換基で少なくとも一部が置換されていてもよい。

#### (方法B)

オキサジウムイオン構造またはオキサゾリウムイオン構造を分子内に有する単量体を単独で、あるいはこの単量体と共重合可能な単量体と共に重合する。

オキサジウムイオン構造を分子内に有する重合性単量体としてはN-メチル-2-ビニル-2-オキサジニウム塩、N-メチル-2-イソプロペニル-2-オキサジニウム塩、N-メチル-2-ビニル-4-メチル-2-オキサジニウム塩、N-メチル-2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサジニウム塩等が挙げられる。

オキサゾリウムイオン構造を分子内に有する重合性単量体としてはN-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリニウム塩、N-メチル-2-イソプ

ロヒドロキシイミノ化合物は、T.L.Gilchrist らの *J.C.S. Chem. Commun.*, 1090(1979)に記載されている $\alpha$ -ハロアセト化合物にヒドロキシルアミン塩酸塩を反応させるか、またはK.A.Ogloblinらの *J.Org. Chem., U.S.S.R.*, **1**, 1370(1965)に記載されているアクロレインやアクリル酸エステル、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル化合物にニトロシルクロライドを反応させて得ることができる。

後記の合成例に示したオレフィンとハロヒドロキシイミノ化合物との反応によるオキサジン構造を有する化合物の合成は、T.L.Gilchrist らの *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1275(1983)記載の方法にしたがった。

その他オキサジン構造を有する化合物の合成は、H.E.Zauggらの *Synthesis*, 85(1984)、*Synthesis*, 182(1984)、*Synthesis*, 182(1984)に詳しく述べられている。

なお、以上の方法により、各種重合体の分子鎖の炭素-炭素二重結合を変性して $>C=N<$ 結合を有するヘテロ環構造を導入するが、一部未変性

16

ロベニル-2-オキサゾリニウム塩、N-メチル-2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリニウム塩、N-メチル-2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリニウム塩等が挙げられる。

これらの単量体とともに必要により使用される単量体としては、共重合しうるものであれば特に制限されず、例えばスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ステアリル、メタアクリル酸、メタアクリル酸メチル等のアクリル酸あるいはメタアクリル酸系モノマー；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリルアミド、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。

重合に用いる重合開始剤としては、通常に用いられる油溶性の過酸化物系あるいはアゾ系開始剤が利用できる。例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、メチルエチルケトンパーオキサド、キユメンハイドロパーオキサド、 $t$ -ブチ

17

18

ルハイドロパーオキサイド等の過酸化物系開始剤、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビス-2,3,3-トリメチルブチロニトリル、1,1-アゾビス-(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、4,4'-3アゾビス-4-シアノバレリン酸、ジメチル-2,2-アゾビスイソブチレート等の過酸化物系開始剤がある。該重合開始剤は、重合性単量体に対して、0.05-10重量%使用されるのが好ましい。

重合溶剤としてはアセトニトリル、ニトロメタン、トルエン、ベンゼン、キシレン、などが挙げられ、これらは単独で又は混合して使用される。重合温度は通常-20℃~150℃、好ましくは0℃~120℃で行われる。

#### (方法C)

オキサゾリン基あるいはオキサジン基を分子内に有する単量体を単独で、あるいはこの単量体と共重合可能な単量体と共に重合して得られる重合体の該基中の窒素原子をアルキル化等によって第

4級アンモニウム化することによってオキサゾリウムイオンあるいはオキサジウムイオン構造を有する重合体を得られる。

オキサジン基を分子内に有する単量体としては2-ビニル-2-オキサジン、2-イソプロペニル-2-オキサジン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサジン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサジン等が挙げられる。

オキサゾリン基を分子内に有する単量体としては2-ビニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン等が挙げられる。

これらの単量体と共重合可能な単量体、重合開始剤、重合条件等は方法Bの場合と同じである。また通常のアニオン重合触媒(例えば有機リチウム化合物)を用いても重合することができる。

このようにして得られる重合体中のオキサジン基あるいはオキサゾリン基を第4級アンモニウム化する方法は該基中の窒素原子をアルキル化する

19

こと等によって違えられる。

アルキル化にはアルキルハライド、p-トルエンスルホン酸メチル、ジメチル硫酸等のN-アルキル化剤が使用される。なおこの方法により重合体鎖中にオキサジウムイオン、あるいはオキサゾリウムイオンが導入されるが、一部該イオンが導入されていない官能基が含まれていても構わない。

これらの方法以外にも、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-オキサゾリン等の2-オキサゾリン類をカチオン重合し、重合反応を求核反応性の溶媒で停止することによって重合体鎖末端にオキサゾリウムイオンが結合した重合体を得る方法；カチオン重合媒体としてハロゲン原子、スルホキシル基等のプロトン供与性基を有する重合体を用いて2-オキサゾリン類を重合する方法等もある。しかしながら、本発明においては、これらの方法に限定されるものではない。

かくして得られる本発明の相溶化剤は重合体鎖に少なくとも1個の前記ヘテロ環を有するもので

20

あり、該ヘテロ環の含有量は重合体の分子量によって相違はあるが、通常(重量平均分子量)/(一分子中のヘテロ環の数)が200,000以下が好ましく、さらに好ましくは100,000以下、より好ましくは10,000以下である。但し、1,000以下となると相溶化剤としての効果は飽和してしまう。また重合体の組成は本発明においては特に限定されず、重合体ブレンド組成物における極性重合体と非相溶の重合体の溶解度パラメーター(SP)値に近いSP値となる組成の重合体を選択することが望ましい。

本発明の相溶化剤はブレンドする重合体成分が相溶性に劣る異種の重合体であっても、共に非極性の場合には相溶性改善効果は得られず、重合体成分の一方が極性の重合体で、他方がそれより極性の劣る重合体である場合には顕著な相溶化効果が得られる。

相溶化剤の使用量は特に限定されず、ブレンドする重合体成分によって相違はあるが、通常、ブレンド重合体に対し1~800重量%、好ましく

21

22

は5〜30重量%の範囲で使用される。

本発明の重合体ブレンド組成物は相溶性に劣る異種重合体成分と本発明の相溶化剤を含むものである。第1種の重合体成分は極性重合体であり、第2の重合体成分は第1成分と非相溶（全く相溶しないかあるいは相溶性に乏しい）の重合体である。

第1成分の極性重合体としては酸素、硫黄、窒素あるいはハロゲン等の原子を含有する付加重合体及び縮合重合体、ハロゲン含有付加重合体等が挙げられる。これらの原子はカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、チオカルボキシル基及びこれらの金属塩基、酸無水物基、ハロゲン化アシル基、水酸基、チオール基、エステル基、チオエステル基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、アミド基、イミド基、アンモニウム塩基、イソシアネート基、ウレタン基、スルフォニルハロゲン基等の極性基として重合体中に存在する。

以下にこの様な極性重合体を例示する。

カルボキシル基含有重合体としては、スチレン

ー無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、アイオノマー、カルボキシル基含有合成ゴム（例えば、デュポン社製アクリルゴム VAMAC、日本ゼオン社製 NBR NIPOL 1072J、末端カルボキシル基スチレンーブタジエンブロック共重合体、カルボキシン変性 EPDM 等）等の不飽和カルボンの単独重合体、不飽和カルボン酸及びこれと共重合可能なモノマーとの共重合体、カルボキシン変性重合体等；水酸基含有重合体としてはポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、エチレンー酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物等；エステル基含有重合体としてはポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートとアクリル酸エステルとの共重合体等のアクリル樹脂、ビスフェノールAとホスゲンの縮合重合で得られるポリカーボネート、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとのエステル交換反応で得られるポリカーボネート、芳香族ジカルボン酸とジオールの縮合重合体（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、パラオキシベンゾイル系ポリエステル等）、

2 3

芳香族ジカルボン酸／芳香族ジオール等からのサモトロピック液晶ポリマー、ポリアリレート樹脂、環状ラクトン（例えば、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等）の開環重合体、セルロース誘導体樹脂（例えばプロピオン酸セルロース、酢酸セルロース等）等；（チオ）エーテル基含有重合体としてはポリフェニレンオキシド及びその変性物、ポリフェニレンサルファイド、アセタール樹脂（例えばポリオキシメチレン、ホルムアルデヒドと $\alpha$ -オレフィンの共重合体等）等；アミド基含有重合体としては脂肪族ポリアミド（例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン6-ナイロン12共重合体）等；イミド基含有重合体としてはポリオキシジフェニレンーピロメリトイミド、ポリアミノビスマレイミド等；ウレタン基含有重合体としては熱可塑性ポリウレタン（例えば B.F. Goodrich 社製 BSTANE、Upjohn 社製 PBLETHANE、Bayer 社製 DESHOPAN 等）等；ハロ

2 4

ゲン含有重合体としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩素化ポリエチレン、クロロブレンゴム、エビクロルヒドリン系ゴム、フッ素ゴム（例えばフッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレンープロピレン共重合体、四フッ化エチレンーフルオロメチルビニルエーテル共重合体等）、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム等；その他の極性重合体としてはクロロスルホン化ポリエチレン、ポリ酢酸ビニル、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリスルホン（ビスフェノールAとジクロロジフェニルスルホンの縮合重合体）、ポリエーテルスルホン（例えばICI社製 VICTREX）、ABS、アクリロニトリルースチレン系樹脂、アクリロニトリルーブタジエン共重合体等が挙げられる。これらの重合体は加工性、強度、その他の要求性能を満足するに必要な分子量、結晶性重合体にあつては融点を有するものが使用されることは言うまでもない。また重合体は樹脂状；ゴム状のいずれであってもよく、重合体ブレンド組成物の

2 5

2 6

使用目的に従って適宜選択される。

本発明の組成物における第2の重合体成分は上記の第1の重合体成分と非相溶の重合体であれば特に制限されない。また第1及び第2の重合体成分が共に上記の第1重合体成分に属するものであって、相互に非相溶の重合体であっても差支えない。上記の第1の重合体成分と非相溶の重合体としてはポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ブチルゴム、EPDMポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体（ランダム共重合体；A-B型、A-B-A型等のブロック共重合体）、スチレン-イソブレン共重合体（ランダム共重合体；A-B型、A-B-A型等のブロック共重合体）、ポリイソブチレン、ポリブテン系樹脂等が挙げられる。これらの重合体は加工性、強度、その他の要求性能を満足するに必要な分子量、結晶性重合体にあつては融点を有するものが使用されることは言うまでも

ない。また重合体は樹脂状、ゴム状のいずれであってもよく、重合体ブレンド組成物の使用目的に従って適宜選択される。

本発明の重合体ブレンド組成物においては各成分重合体の組合せは特に限定されず、組成物の使用目的に合致した最適の組合せを選択する。各成分の重合体は1種でも2種以上で使用しても差支えない。さらに、各成分重合体のブレンド割合も特に限定されず、組成物の使用目的、要求性能を満足するように決定される。通常は第1重合体成分95～5重量%、第2重合体成分5～95重量%（全重合体成分基準）である。

本発明の重合体ブレンド組成物は通常の重合体のブレンドで使用される混合機械を用いて製造することができる。混合機械としては混合ロール、パンマリミキサー、インターナルミキサー、ニーダー、押出機等が挙げられる。本発明の相溶化剤は異種の重合体を混合する際に一緒に添加するか、予め極性の劣る重合体成分と混合した後、極性重合体と混合する等の方法で使用する事ができる。

27

また、本発明の重合体ブレンド組成物には、その特性を損わない範囲で種々の配合剤を添加することができる。配合剤の種類及び使用量は組成物の使用目的に応じて決定され、本発明においては特に制限されない。

（発明の効果）

本発明の相溶化剤は、スチレン-ブタジエンブロック共重合体等の従来の相溶化剤に比して、相溶性の劣る異種高分子の相溶化に著しい効果を示し、特にカルボキシル基、エステル基、ウレタン基あるいはアミド基などのカルボニル結合を有する極性重合体またはアミノ基を有する極性重合体と、非極性重合体から成る重合体ブレンド組成物の耐衝撃性、機械的強度、耐屈曲性等の強度特性の改善に顕著な効果を示す。

（実施例）

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の部及び%はとくに断りのないかぎり重量基準である。

相溶化剤の合成例1

28

窒素雰囲気下の重合容器中で、ブタジエン10重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.09重量部添加し、70℃で一時間重合した後、スチレン90重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。その後メタノールを添加し重合を停止した。得られた重合体溶液から重合体をメタノールで凝固し、乾燥してスチレン-ブタジエンブロック共重合体（重量平均分子量10万）を得た。

このブロック共重合体100gとベンゼン500mlを攪拌機、内部加熱装置、蒸気コンデンサー、及び液体-固体供給入口を備えた容器に入れる。表1に示す試薬Aと試薬Bを添加し、約1時間反応を行なう。場合によって更に試薬Cを反応させる。反応終了後、2ℓのメタノールに注ぎ完全に凝固させる。得られた沈殿物は真空乾燥器にて乾燥する。

かくして得られた相溶化剤A及びBは以下の実施例に用いた。

29

30

表 1

	相溶化剤 A	相溶化剤 B
試薬 A 量	ベンゾリジンチオアミン アセチルクロライド 18.5 mM	ヒドロキシメチルベン ゾアミド 18.5 mM
試薬 B 量	四塩化スズ 15.0 mM	三フッ化ホウ素 エーテル錯体 18.5 mM
試薬 C 量	—	p-トルエンスル ホン酸メチル 22.0 mM

## 相溶化剤の合成例 2

ポリイソブチレン（重量平均分子量 10 万）  
100 g とシクロヘキサノール 500 ml を三口フ  
ラスコに入れる。攪拌しながら 50℃ まで加温す  
る。表 2 に示す試薬 A と試薬 B を添加し約 1 時間  
反応させる。場合によって更に試薬 C を反応させ  
る。反応終了後、2 ml のメタノールに注ぎ完全に  
凝固させる。得られた沈殿物は真空乾燥器にて乾  
燥する。かくして得られた相溶化剤 C 及び D は以  
下の実施例に用いた。

3 1

表 3

	相溶化剤 E	相溶化剤 F
試薬 A 量	ベンゾリジンチオアミン プロピオン酸クロライド 13 mM	ヒドロキシメチルベン ゾアミド 15 mM
試薬 B 量	五塩化アンチモ ン 13 mM	四塩化スズ 15 mM
試薬 C 量	—	ベンジルクロラ イド 18 mM

## 相溶化剤の合成例 4

攪拌機、N<sub>2</sub> ガス導入管、環流冷却管および温  
度計を備えたフラスコに N-メチル-イソプロペ  
ニルオキサゾリウムトシレート 3 部およびスチレ  
ン 97 部を溶解したトルエン 250 部を仕込んだ。  
さらにベンゾイルパーオキサイド 10 部を添加し  
た。N<sub>2</sub> ガスを吹き込みながら 80～100℃ に  
加熱し、この状態で攪拌しながら 5 時間重合した。  
室温にもどして溶媒を蒸発除去したのち、メタノ  
ール 500 部に注ぎ、凝固したのち乾燥して官能  
基としてオキサゾリウムイオン構造を有する重

3 3

表 2

	相溶化剤 C	相溶化剤 D
試薬 A 量	ベンゾリジンチオアミン ベンゾイルクロライド 20 mM	ベンゾイルヒドロキシメ チルクロライド 25 mM
試薬 B 量	四塩化チタン 20 mM	トリエチルアミ ン 30 mM
試薬 C 量	—	ジメチル硫酸 36 mM

## 相溶化剤の合成例 3

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネ  
ン共重合体（重量平均分子量 12 万）100 g と  
トルエン 500 ml を三口フラスコに入れる。  
攪拌しながら 50℃ まで加温する。表 3 に示す試  
薬 A と試薬 B を添加し、約 1 時間反応させる。反  
応終了後、2 ml のメタノールに注ぎ完全に凝固す  
る。得られた沈殿物は真空乾燥器にて乾燥する。  
かくして得られた相溶化剤 E 及び F は以下の実施  
例に用いた。

3 2

合体を得た。この重合体を相溶化剤 G とした。

得た重合体を一部クロロホルムに溶解し紫外・  
可視多波長分光検出器（日本分光工社製 MULTI-330）  
を接続した GPC でポリマー成分の紫外可視スペ  
クトルを測定したところ、UV<sub>max</sub> = 310 nm のオ  
キサゾリウムに帰因すると思われる吸収を得た。  
得られた重合体中にオキサゾリウムイオン構造が  
含まれていることが確認された。

## 相溶化剤の合成例 5

攪拌機、N<sub>2</sub> ガス導入管、環流冷却管および温  
度計を備えたフラスコにビニルオキサゾリン 5 部  
およびスチレン 95 部を溶解したトルエン 250  
部を仕込んだ。さらにベンゾイルパーオキサイド  
10 部を添加した。N<sub>2</sub> ガスを吹き込みながら 80  
～100℃ に加熱し、この状態で攪拌しながら 5  
時間重合した。室温にもどして溶媒を蒸発除去し  
たのち、メタノール 500 部に注ぎ、凝固したの  
ち乾燥して官能基としてオキサゾリン基を有する  
重合体を得た。この重合体 100 部をベンゼン  
300 部溶解し、メチルクロライド 5 部、ヨウ化

3 4

ナトリウム1部を添加して還流下で12時間反応させた。得られた反応溶液をメタノール1000部に注ぎ再沈したのち乾燥した。得られた重合体を一部クロロホルムに溶解し紫外・可視多波長分光検出器（日本分光工社製 MULTI-330）を接続したGPCでポリマー成分の紫外可視スペクトルを測定したところ $UV_{max}=310nm$ のオキサゾリウムに帰因すると思われる吸収を得た。得られた重合体中にオキサゾリウムイオン構造が含まれていることが確認された。この重合体を相溶化剤Hとした。

#### 実施例1

ポリスチレン（重量平均分子量5万）の30%ベンゼン溶液とポリカーボネート（出光石油化学社製タフロン2200）の30%ベンゼン溶液を各10ml密栓付き試験管（直径1.4cm、長さ21cm）に入れ、手で充分に振とうした後、放置時間による相分離状態を観察した。

透明な下相（ポリカーボネート）の長さをもって相分離の尺度とした。即ち、下相の長さが長い程、相分離しやすいことを示す。結果を表4に示

した。なお、相溶化剤の使用量はポリカーボネートに対する重量分率である。

3 5

3 6

実験番号		本 発 明 例					比 較 例	
		1		2	3	4	5	
		相溶化剤	硬 度	種 類	量 (%)	放置時間 (時間)	相 分 離 度 (cm)	加の共重合体 10
相溶化剤	10	0	0	0	G	—	1.8	
相 分 離 度	30	0	0.2	0.3	10	—	2.0	
相 分 離 度	50	0	0.3	0.3	10	—	2.0	
相 分 離 度	70	0	0.3	0.5	10	—	2.0	
相 分 離 度	240	0.2	0.3	0.5	10	—	2.0	

表 4

(注) (i) 相溶化剤合成例1の出発原料であるブロッック共重合体

表4の結果から本発明の相溶化剤がポリスチレンとポリカーボネートの相溶化に結果があることがわかる。

#### 実施例2

アタクチックポリプロピレン（千葉ファインケミカル社製サンアタック）の20%クロロホルム溶液と変性PPO（CB社ノリル樹脂）の30%クロロホルム溶液を各10ml密栓付き試験管に入れ、実施例1と同様にして振とう後の相分離状態を観察した。

透明な下相（PPO）の長さをもって相分離の尺度とした。なお、相溶化剤の使用量は変性PPOに対する重量分率である。結果を表5に示す。

3 7

3 8

表 5

実験番号	本 発 明 例					比 較 例	
	6	7	8	9	10	11	12
	相溶化剤の種類	相溶化剤の種類	相溶化剤の種類	相溶化剤の種類	相溶化剤の種類	相溶化剤の種類	相溶化剤の種類
相溶化剤の種類	C	D	E	F	H	—	—
相溶化剤の量 (g)	10	10	10	10	10	10	10
相溶化剤の量 (時間)	10	0	0	0	0	1.5	1.7
相溶化剤の量 (時間)	30	0	0.3	0	0.5	1.7	1.7
相溶化剤の量 (時間)	70	0	0.5	0	0.7	1.7	1.7
相溶化剤の量 (時間)	240	0.3	0.5	1.0	0.7	1.7	1.7

注) ② 相溶化剤は例2の出発原料であるポリイソブチレン

表5の結果から、本発明の相溶化剤が変性PPGとポリプロピレンの相溶化に結果があることがわかる。

## 実施例 3

ポリスチレン20部と表6記載の極性重合体80部及び相溶化剤（極性重合体に対し10%）を押し出し機を用いて溶媒混練してペレット化されたブレンド重合体組成物を得た。このペレットをプレス成形して試験片を作成し、耐衝撃強さ、引張強度を測定した。結果を表6に示した。

表 6

実験番号	本 発 明 例					比 較 例	
	13	14	15	16	17	18	19
極性重合体	アイソブチレン	アイソブチレン	アイソブチレン	アイソブチレン	アイソブチレン	アイソブチレン	アイソブチレン
相溶化剤	A	B	A	B	C	プロック共重合体③	プロック共重合体③
アイソブチレンの割合 (%)	13.1	11.5	3.9	3.1	3.5	6.1	2.1
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	470	475	450	460	440	470	450
伸 び (%)	45	38	34	30	31	35	18

注) ③ 表の山と同じ

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成11年(1999)2月9日

【公開番号】特開平3-263468  
 【公開日】平成3年(1991)11月22日  
 【年通号数】公開特許公報3-2635  
 【出願番号】特願平2-192657  
 【国際特許分類第6版】

C08L 101/00 LSY  
 C08F 8/30 MHA

【FI】

C08L 101/00 LSY  
 C08F 8/30 MHA

# 手続補正書

平成9年7月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第192657号

2. 発明の名称

相溶化剤及び重合体ブレンド組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

名称 日本ゼオン株式会社

代表者 中野 克彦



4. 補正により増加する請求項の数 0

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁第7行目「重合体を」を  
 『重合体(以下、ヘテロ重合重合体とすることがある)を』  
 に訂正する。
- (2) 明細書第3頁第17行目「含有化合物の」を  
 『ヘテロ重合重合体の』に訂正する。
- (3) 明細書第5頁第5行目「ヘテロ重合重合体は」を  
 『ヘテロ重合重合体は』に訂正する。
- (4) 明細書第11頁第4行目「本発明のヘテロ重合」を  
 『本発明で用いるヘテロ重合』に訂正する。



以上